

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-093512

(43)Date of publication of application : 06.04.2001

(51)Int.Cl. H01M 4/02
H01G 9/058
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-080308 (71)Applicant : NESS CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2000 (72)Inventor : KIN ZENUKKU
RI KIEI
SEI YUKEI
KIN KISHU

(30)Priority

Priority number : 1999 9939888	Priority date : 16.09.1999	Priority country : KR
1999 9939898	16.09.1999	KR
1999 9939899	16.09.1999	KR

(54) METAL OXIDE ELECTRODE FOR SUPER CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal oxide electrode for a super capacitor having a large capacitance, and a method of manufacturing metal oxide electrode for the super capacitor, especially suitable for the same with large capacitance.

SOLUTION: The metal oxide electrode for a super capacitor comprises manganese oxide powder, electric conductive material, and a binder for combining the manganese oxide powder and electric conductive material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-93512

(P2001-93512A)

(43) 公開日 平成13年4月6日(2001.4.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許庁(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 2 9
H 0 1 G 9/058		4/58	
H 0 1 M 4/58		10/40	Z
10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-80308(P2000-80308)

(22) 出願日 平成12年3月22日(2000.3.22)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 - 3 9 8 8 8

(32) 優先日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 - 3 9 8 9 8

(32) 優先日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 1 9 9 9 - 3 9 8 9 9

(32) 優先日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 500002434

ネース・カンパニー・リミテッド

N e s s C o . , L t d .

大韓民国、キョンギード 442-380、スウ

オンシ、バルダルグ、ウォンジョン

ドン、ナンバー 29-5

(72) 発明者 金 善 ▲うつく▼

大韓民国、ソウル特別市鍾路區平昌洞345

-103ビル 101

(74) 代理人 100058479

弁理士 餘江 武彦 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スーパーキャパシタ用金属酸化物電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い蓄電容量を有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極を提供する。また、高い蓄電容量を有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極に、特に好適なスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法を提供する。

【解決手段】 スーパーキャパシタ用金属酸化物電極において、マンガン酸化物粉末、導電性材料、及び上記マンガン酸化物粉末を上記導電性材料に結合させるバインダーを含む。

(2)

特開2001-93512

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スーパーキャパシタ用金属酸化物電極において、マンガン酸化物粉末、導電性材料、及び上記マンガン酸化物粉末を上記導電性材料に結合させるバインダーを含むことを特徴とするスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項2】 上記導電性材料は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属粉末、または導電性ポリマーからなる導電性を有する物質の中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項1記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項3】 上記導電性材料は導電性カーボンであり、上記マンガン酸化物粉末は上記導電性カーボンにコーティングされていることを特徴とする請求項1記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項4】 上記金属酸化物電極は、上記マンガン酸化物粉末の総量に対して20～80重量%の上記導電性カーボンを含むことを特徴とする請求項3記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項5】 上記導電性材料は活性炭であり、上記マンガン酸化物は上記活性炭の内部気孔及び表面にコーティングされていることを特徴とする請求項1記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項6】 上記金属酸化物電極は、上記マンガン酸化物粉末の総量に対して20～80重量%の上記活性炭を含むことを特徴とする請求項5記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項7】 上記活性炭は1500～3000m²/gの比表面積を有することを特徴とする請求項5記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項8】 上記導電性材料は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属粉末、または導電性ポリマーからなる導電性を有する物質の中から選択されたいずれかであり、上記マンガン酸化物粉末は層状構造を有することを特徴とする請求項1記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項9】 上記導電性材料は導電性カーボンであり、上記マンガン酸化物は層状構造を有することを特徴とする請求項1記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項10】 上記金属酸化物電極は、約30～90重量%の上記マンガン酸化物、約5～20重量%の上記導電性カーボン、及び約5～50重量%の上記バインダーを含むことを特徴とする請求項9記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項11】 上記マンガン酸化物はカリウムイオンを含有することを特徴とする請求項9記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項12】 上記バインダーはポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項1記載のスーパー

2

キャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項13】 スーパーキャパシタ用金属酸化物電極において、導電性カーボン、上記導電性カーボンにコーティングされたアモルファスマンガン酸化物粉末、及び上記アモルファスマンガン酸化物粉末を結合させるためのバインダーを含むことを特徴とするスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項14】 上記金属酸化物電極は、上記マンガン酸化物粉末の総量に対して20～80重量%の上記導電性カーボンを含むことを特徴とする請求項13記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項15】 上記マンガン酸化物粉末は、上記導電性カーボンが分散された水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して上記導電性カーボンに吸着させた第1水溶液と酢酸マンガンの第2水溶液とを混合して形成されることを特徴とする請求項13記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項16】 スーパーキャパシタ用金属酸化物電極において、活性炭、上記活性炭の内部気孔及び表面にコーティングされたアモルファスマンガン酸化物粉末、及び上記アモルファスマンガン酸化物粉末を結合させるためのバインダーを含むことを特徴とするスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項17】 上記金属酸化物電極は、上記マンガン酸化物粉末の総量に対して20～80重量%の上記活性炭を含むことを特徴とする請求項16記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項18】 上記活性炭は、1500～3000m²/gの比表面積を有することを特徴とする請求項16記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項19】 上記マンガン酸化物は、上記活性炭が分散された水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して上記活性炭の内部気孔及び表面に吸着させた第1水溶液と酢酸マンガンの第2水溶液とを混合して形成されることを特徴とする請求項16記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極。

【請求項20】 脱イオン水に導電性材料を分散させて導電材水溶液を形成する工程と、上記導電材水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して第1溶液を形成する工程と、酢酸マンガンを含む第2溶液を形成する工程と、上記第1溶液と上記第2溶液とを混合してアモルファスマンガン酸化物を形成する工程と、上記アモルファスマンガン酸化物を含む電極を形成する工程とを含むスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項21】 上記導電性材料は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属粉末、または導電性ポリマーからなる導電性を有する物質の中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項20記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項22】 上記導電材水溶液を形成する工程は、

(3)

特開2001-93512

4

上記酸イオン水に界面活性剤を溶解させる工程の後に行われることを特徴とする請求項2記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項23】 上記界面活性剤はポリビニルピロリドンであることを特徴とする請求項22記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項24】 上記導電性材料は、導電性カーボンまたは活性炭であることを特徴とする請求項20記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項25】 上記第1溶液は、上記導電性材料に上記過マンガン酸カリウムを吸着させた過マンガン酸カリウム水溶液であることを特徴とする請求項20記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項26】 上記金属酸化物電極を製造する工程は、上記第1及び第2溶液からアモルファスマンガン酸化物粉末を抽出する工程と、上記アモルファスマンガン酸化物粉末を粉碎する工程と、上記粉碎されたアモルファスマンガン酸化物粉末にバインダーを混合して混合物を形成する工程と、上記混合物を所定の形状を有する電極に形成する工程とをさらに含むことを特徴とする請求項20記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項27】 上記アモルファスマンガン酸化物粉末を抽出する工程は、上記第1溶液及び上記第2溶液の混合溶液から上記アモルファスマンガン酸化物粉末をフィルタリングする工程と、上記フィルタリングされたアモルファスマンガン酸化物粉末を洗浄する工程と、上記洗浄されたアモルファスマンガン酸化物粉末を乾燥する工程とをさらに含むことを特徴とする請求項26記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項28】 上記バインダーはポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項26記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項29】 過マンガン酸カリウムを粉碎する工程と、所定の温度に電気炉を昇温させる工程と、上記粉碎された過マンガン酸カリウムを上記電気炉で所定の時間の間熱分解する工程と、上記反応物を冷却する工程と、上記反応物を洗浄及び濾過する工程と、上記反応物を導電材、バインダー及び溶媒と混合する工程とを含むスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項30】 上記電気炉は450～550℃の温度に昇温されることを特徴とする請求項29記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項31】 上記過マンガン酸カリウムを熱分解する工程は、カリウムイオンを含む層状構造のマンガン酸化物を形成する工程であることを特徴とする請求項29記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項32】 上記反応物を冷却する工程は、常温以下の温度に急速に冷却する工程であることを特徴とする請求項29記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の

製造方法。

【請求項33】 上記導電性材料は、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属粉末、または導電性ポリマーからなる導電性を有する物質の中から選択されたいずれかであることを特徴とする請求項29記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【請求項34】 上記導電性材料は導電性カーボンであり、上記バインダーはポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項29記載のスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、スーパーキャパシタ（supercapacitor）用金属酸化物電極及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、電極の活物質としてマンガン酸化物を含むスーパーキャパシタ用金属酸化物電極及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在の科学文明の発達、各種の電子機器の利用を加速化している。このような機器は、現代生活において必須の文明の利器となっているが、このような機器によって廃棄物の増加や公害の誘発などの環境問題が引き起こされている。

【0003】このような問題点を考慮し、公害のない高容量及び長い寿命の代替エネルギーの開発が活発に研究されている。また、多様な電子機器を便利に制御できるメモリの需要も急速に増加している。

【0004】しかし、大部分の電子機器は、不意の停電、または電圧変化によってメモリの消失ないしシステムの誤作動を引き起こし得るため、メモリバックアップ用電源に対する要求も共に増加している。このような要求に応じて様々な方法が提示されてきたが、最も好適な方法の一つとして最近関心が高まっている、スーパーキャパシタとも呼ばれる電気化学キャパシタ（electrochemical capacitor）が挙げられる。電気化学キャパシタは、従来のキャパシタに比べて約100～1000倍以上高い蓄電容量（storage capacitance）を有する。また、スーパーキャパシタは、高いエネルギー密度とバッテリーより数百倍大きいパワー密度を有することから、多量のエネルギーを安定的に電子機器に供給できる。

【0005】このような電気化学キャパシタはエネルギー貯蔵メカニズムと用いられる活物質によって、通常、電気二重層キャパシタ（Electrochemical Double Layer Capacitor; E L D C）、金属酸化物擬似キャパシタ（metal oxide pseudocapacitor）、及び導電性高分子キャパシタ（conducting polymer capacitor）に分類される。上記金属酸化物擬似キャパシタにおいては、活物質として一般的に電解質内の作用イオンに対する電気化学的な反応性及び高い表面積を有する導電性金属酸化物が用いられる。電気化学的な酸化還元反応だけでなく、電

(4)

特開2001-93512

5

極と電解質との界面での物理的電荷分離がエネルギー貯蔵メカニズムとなる。

【0006】これに対し、上記電気二重層キャパシタ(EDC)は、活物質として大きい表面積を有する活性炭を用い、電極と電解質との界面の間の物理的電荷分離が主なエネルギー貯蔵メカニズムとなる。

【0007】前述したように、金属酸化物擬似キャパシタは電気化学的な酸化還元反応だけでなく電解質界面での物理的電荷分離も利用するのに対し、電気二重層キャパシタは電解質界面での物理的電荷分離のみを得るため、金属酸化物擬似キャパシタは電気二重層キャパシタより高いキャパシタンスを有する。

【0008】上記スーパーキャパシタは、一般に多孔性活物質電極、セパレータ、電解質、集電体、ケース及び端子により構成される。上記集電体には、金属または導電性フィルムなどのような高い電気伝導性を有する材料が用いられる。上記ケース及び端子は、スーパーキャパシタの重さを減らすように軽い材料で構成されるべきである。上記セパレータ及び電解質は、スーパーキャパシタのイオン伝導度に関係する。上記集電体及び端子は、スーパーキャパシタの電気伝導度と密接な関連を有する。このようなイオン伝導度及び電気伝導度は、スーパーキャパシタの出力特性を決定するのに極めて重要な因子となる。

【0009】一方、従来のバッテリー用電極の製造においては、二酸化マンガンを電極に挿入(Intercalation)して電極を製造していた。このようなカリウムイオンを含む層状構造を有する二酸化マンガンは、過マンガン酸カリウムを高温で熱分解することにより得られる。

【0010】しかし、スーパーキャパシタにおいて要求される反応は表面反応であるが、従来の方法による二酸化マンガンの反応は挿入反応である。したがって、スーパーキャパシタは急速な充電/放電、広い可用温度範囲及び高い電気伝導性を有していなければならないため、上記二酸化マンガンをスーパーキャパシタの電極として活用することはむずかしい。しかし、冷却速度のような材料台成上の条件を考慮すれば、材料のマンガニオンの平均原子価(mean valence)としての表面条件は、優れたキャパシタ特性を示すように変化させることができる。さらに、緩やかな充電及び放電条件のような特別なキャパシタ動作において、挿入反応は材料の全キャパシタンスに寄与することもできる。

【0011】最近では、酸化ルテニウム(RuO_2)がスーパーキャパシタ用金属酸化物電極として活用されている。上記酸化ルテニウムを電極として用いた場合のキャパシタのキャパシタンスは約700F/g程度であり、従来の電極物質に比べると極めて優れたキャパシタンスを有する。しかし、酸化ルテニウムはキャパシタの電極として使用するのにはその費用があまりにも高い。すなわち、酸化ルテニウム電極の製造には従来の電極に比べて数百倍以上の費用がかかる。さらに、酸化ルテニウム

6

は、硫酸(H_2SO_4)のような深刻な環境問題を引き起こす酸性溶液においてのみ高いキャパシタンスを示す。

【0012】一方、アモルファスマンガン酸化物が塩化カリウム(KCl)のような中性電解質でスーパーキャパシタ用電極物質として優れた性能を有することが本発明者らにより報告されている(Journal of Solid State Chemistry vol.144, page 220~223, 1999 SUPER CAPACITOR BEHAVIOR WITH KCl ELECTROLYTE参照)。しかしながら、上記アモルファスマンガン酸化物は室温で伝導度が低い物質であるため、これをそのままスーパーキャパシタの電極として用いる場合、スーパーキャパシタの等価抵抗(Equivalent Serial Resistance; ESR)が非常に大きくなり、高周波での動作が困難であるだけでなく、低周波でもエネルギー損失が深刻に増加するという短所がある。

【0013】たとえ優れた電気伝導性を有する導電性カーบอนを上記アモルファスマンガン酸化物と物理的に混合してスーパーキャパシタ用電極を製造したとしても、導電性カーบอนの単位体積当たりに含まれるマンガン酸化物の量が少ないため、小さい体積を有しかつ高い蓄電容量を有するスーパーキャパシタに適用することには限界がある。また、このような単なる物理的な混合方法では、上記アモルファスマンガン酸化物と導電性カーบอนとの接触面積が減少し、マンガン酸化物の分散が制限されるという短所を有する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するために案出されたもので、その一目的は高い蓄電容量を有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極を提供することにある。

【0015】また本発明は、高い蓄電容量を有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極に特に好適なスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法を提供することによる目的がある。

【0016】さらに、本発明の目的は、中性電解質においても低い等価抵抗(ESR)及び向上した高周波特性を有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極を提供することにある。

【0017】さらに、本発明の目的は、中性電解質においても低い等価抵抗及び向上した高周波特性を有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極に特に好適なスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上述した本発明の目的を達成するため、本発明は、マンガン酸化物粉末、導電性材料、及びバインダーを含むスーパーキャパシタ用金属酸化物電極を提供する。

【0019】好ましくは、上記バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを用いる。

(5)

特開2001-93512

7

【0020】本発明の好ましい一実施例によれば、上記導電性材料は導電性カーボンであり、上記マンガン酸化物粉末は上記導電性カーボンにコーティングされる。本発明において、上記導電性カーボンは、アモルファスマンガン酸化物がコーティングされるサイト及び電気的伝導通路（conduction path）を形成する役割を果たすため、上記導電性カーボンの代わりに高い導電性を有する多くの各種の材料が利用できる。したがって、金属酸化物、金属塩化物、金属炭化物、金属粉末、及び導電性ポリマーなどのような、基本的に導電性を有する物質は上

記導電性材料として用いられることができる。
【0021】好ましくは、上記金属酸化物電極は、上記マンガン酸化物粉末の総量に対して約20～80重量%の導電性カーボンを含む。

【0022】本発明の好ましい他の実施例によれば、上記導電性材料は活性炭であり、上記マンガン酸化物は上記活性炭の内部気孔及び表面にコーティングされる。

【0023】好ましくは、上記金属酸化物電極は、上記マンガン酸化物粉末の総量に対して約20～80重量%の活性炭を含む。この場合、上記活性炭は、約1500～3000 m^2/g の比表面積を有する。

【0024】さらに、本発明の好ましい実施例によれば、上記導電性材料は導電性カーボンであり、上記マンガン酸化物はこのような導電性カーボン上にコーティングされる。この場合、上記金属酸化物電極は、約30～90重量%のマンガン酸化物、約5～20重量%の導電性カーボン及び約5～50重量%のバインダーを含む。

【0025】また、上述した本発明の目的を達成するため、本発明は、脱イオン水に導電性材料を分散させて導電性水溶液を形成する工程と、上記導電性水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して第1溶液を形成する工程と、酢酸マンガンを含む第2溶液を形成する工程と、上記第1溶液と上記第2溶液を混合してアモルファスマンガン酸化物を形成する工程と、上記アモルファスマンガン酸化物を含む電極を形成する工程とを含むスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法を提供する。

【0026】本発明の好ましい一実施例によれば、上記導電性水溶液を形成する工程は、上記脱イオン水に界面活性剤を溶解させる工程の後に行われる。この場合、上記界面活性剤としてはポリビニルピロリドンを用いる。

【0027】本発明の他の好ましい実施例によれば、上記導電性材料は導電性カーボンまたは活性炭であって、上記第1溶液は上記導電性材料に過マンガン酸カリウムを吸着させた過マンガン酸カリウム水溶液である。

【0028】好ましくは、上記金属酸化物電極を製造する工程は、上記第1及び第2溶液からアモルファスマンガン酸化物粉末を抽出する工程と、上記アモルファスマンガン酸化物粉末を粉砕する工程と、上記粉砕されたアモルファスマンガン酸化物粉末にバインダーを混合して混合物を形成する工程と、上記混合物を所定の形状を有

8

する電極に形成する工程とをさらに含む。

【0029】上記アモルファスマンガン酸化物粉末を抽出する工程は、好ましくは、上記第1溶液及び第2溶液の混合溶液から上記アモルファスマンガン酸化物粉末をフィルタリングする工程と、上記フィルタリングされたアモルファスマンガン酸化物粉末を洗浄する工程及び上記洗浄されたアモルファスマンガン酸化物粉末を乾燥する工程とをさらに含む。この場合、上記バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレンを用いる。

【0030】本発明のもう一つの好ましい実施例によれば、本発明は、過マンガン酸カリウムを粉砕する工程と、所定の温度に電気炉を昇温させる工程と、上記粉砕された過マンガン酸カリウムを上記電気炉で熱分解する工程と、上記反応物を所定の温度まで冷却する工程と、上記反応物を洗浄及び濾過する工程と、上記反応物を導電性材料、バインダー及び溶媒と混合する工程とを含むスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法を提供する。

【0031】好ましくは、上記電気炉は、約450～550℃の温度に昇温され、上記粉砕された過マンガン酸カリウムを熱分解する工程は、カリウムイオンを含む層状構造のマンガン酸化物を形成する工程である。

【0032】上記反応物を冷却させる工程は、常温以下の温度に急速に冷却させる工程であって、上記導電性材料では、導電性カーボンを用い、上記バインダーでは、ポリテトラフルオロエチレンを用いる。

【0033】本発明の好ましい一実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法において、脱イオン水に界面活性剤を十分溶解させた後、導電性カーボン粉末を上記界面活性剤が溶解された脱イオン水に分散させて導電性カーボン水溶液を形成する。上記導電性カーボンを脱イオン水に十分分散させた後、導電性カーボン水溶液に過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）を添加して導電性カーボンの表面に過マンガン酸カリウムを吸着させた過マンガン酸カリウム水溶液を調製する。酢酸マンガン水溶液を別途に用意した後、上記過マンガン酸カリウム水溶液に酢酸マンガン水溶液を混合してアモルファスマンガン酸化物（ $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を形成する。フィルタリング、洗浄及び乾燥工程を介して上記混合水溶液からアモルファスマンガン酸化物の粉末を抽出する。上記アモルファスマンガン酸化物粉末を粉砕し、粉砕されたアモルファスマンガン酸化物にバインダーを混合する。上記混合物を所定の形状に成形してスーパーキャパシタ用金属酸化物電極を製造する。この場合、上記導電性カーボンの含有量は、アモルファスマンガン酸化物粉末の総量に対して約20～80重量%（wt%）となるようにする。

【0034】本発明の他の好ましい実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法においては、活性炭粉末を脱イオン水に十分分散させて活性炭水溶液を

(6)

特開2001-93512

9

10

用意した後、活性炭水溶液に過マンガン酸カリウムを添加して上記活性炭の内部気孔及び表面に過マンガン酸カリウムを吸着させた過マンガン酸カリウム水溶液を調製する。上記過マンガン酸カリウム水溶液に酢酸マンガン水溶液を混合してアモルファスマンガン酸化物を形成した後、前述した方法に従ってスーパーキャパシタ用金属酸化物電極を製造する。この場合、上記活性炭は、約1500～3000m²/gの比表面積を有するものを用い、活性炭の含有量はアモルファスマンガン酸化物粉末の総量に対して約20～80重量%とする。好ましくは、上記活性炭は約2000m²/gの比表面積を有し、活性炭の含有量は約40重量%程度である。

【0035】本発明のもう一つの好ましい実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極の製造方法においては、所定の温度に予め加熱された電気炉に過マンガン酸カリウムを投入しすぐ熱分解反応が起きるようにした後、次いで室温以下の温度に急冷してマンガン酸化物粉末を形成する。このようなマンガン酸化物粉末では、徐々に加熱し冷却する間に起きるマンガン酸化物粉末内の結晶及び粒子成長が制限されるため、安定した化学構造及び組成を有することになる。上記過マンガン酸カリウムが電気炉内で熱分解される反応式は次の通りである。

【0036】 $10\text{K}_2\text{MnO}_4 \rightarrow 2 \cdot 65\text{K}_2\text{MnO}_3 + (2 \cdot 35\text{K}_2\text{O} \cdot 7 \cdot 35\text{MnO}_{2.65}) + 6\text{O}_2$
上記反応式で小数点以下2桁目の数字5は有効数字を意味する。

【0037】上記熱分解反応が行われる電気炉の温度は約450～550℃程度であり、好ましくは、上記熱分解反応は約500℃の温度で行われる。上記熱分解反応は450℃以上のみで進行するため、上記電気炉の温度が450℃未満である場合には熱分解反応が起きない。また、上記熱分解反応が650℃以上で行われる場合、マンガンイオンの平均原子価を含むマンガン酸化物の表面状態が優れたキャパシタンスを示すことが困難になる。

【0038】図1は、本発明の好ましい実施例に係るマンガン酸化物($\text{K}_x\text{MnO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)粉末に対するX線回折解析図である。上記マンガン酸化物は、過マンガン酸カリウムを500℃の温度で2時間熱処理した後、これを急冷し蒸留水で洗浄した後、120℃で乾燥して得た。

【0039】図1に示したように、本発明に係るマンガン酸化物は、層状構造としてはほぼデルタ相(δ phase)を有する。

【0040】図2は、図1で得られたマンガン酸化物粉末の粒度分布を示した図である。図2を参照すれば、上記マンガン酸化物は、約0.1～1.0μmの粒径を有する粒子が最も多く含まれていることが分かる。

【0041】図3は、本発明の他の好ましい実施例において、異なる温度で製造されたマンガン酸化物粉末のキ

ャパシタンスを測定した結果を示す図である。図4は、本発明の他の好ましい実施例によって反応時間を変えて製造されたマンガン酸化物粉末のキャパシタンスを測定した結果である。図4において、熱分解反応は500℃の温度で実施された。

【0042】図3及び図4を参照すれば、約500℃の熱分解温度及び約2時間の熱分解時間で製造されたマンガン酸化物粉末が最も高い単位キャパシタンス(specific capacitance)を示した。

【0043】上記層状構造のマンガン酸化物を金属酸化物スーパーキャパシタ用電極に適用するにおいて、上記層状構造のマンガン酸化物は、それ自体の伝導度が低いため、導電性カーボンのような導電性材料を上記マンガン酸化物と混合する。そうしないと、キャパシタが低周波において動作する場合、キャパシタのエネルギーが減少するおそれがある。また、集電体上に薄膜の形態にコーティングするため、上記マンガン酸化物がコーティングされた導電性材料にバインダーを添加する。本発明の他の好ましい実施例において、上記マンガン酸化物の含有量が30重量%未満であるか、上記導電性材料の含有量が20重量%を超過する場合には、スーパーキャパシタの電極としての適切な特性を得ることができない。また、上記マンガン酸化物の含有量が90重量%を超過するか、上記導電性材料の含有量が5重量%未満である場合には、電極の等価抵抗が増加し、このような電極を含むキャパシタは高周波及び低周波において動作することが困難になる。さらに、上記バインダーの含有量が5重量%未満である場合には、混合物を集電体にコーティングすることが困難になり、上記バインダーの含有量が50重量%を超過すると、キャパシタの電極としての特性を得ることが困難になる。本発明によって製造されたスーパーキャパシタ用金属酸化物電極は、水溶性電解質で約300F/gという極めて高いキャパシタンスを有する。

【0044】本発明に係るスーパーキャパシタ用電極は、導電性カーボンまたは活性炭とマンガン酸化物との接触面積及び接触強度の向上により等価抵抗を減少させることができ、高周波特性が向上される。

【0045】また、本発明に係る電極は、アモルファスマンガン酸化物を導電性材料及びバインダーと混合して製造するため、従来の電極に比べてスーパーキャパシタに好適な高いキャパシタンスを有する。

【0046】さらに、本発明に係る電極は、従来の電極の中で最も高いキャパシタンスを有することが知られている酸化ルテニウムのほぼ半分に達する優れたキャパシタンスを有しながらも酸化ルテニウムの製造費用の約1/100程度という低い費用で製造できる。

【0047】

【発明の実施の形態】 上述した本発明の目的及びその他の利点は下記の実施例を通じてさらに明確にされるが、下記の実施例が本発明を制限したり限定することとはな

11

い。

【0048】

【実施例】実施例1

脱イオン水60mlに所定量の導電性カーボン粉末を添加した後、導電性カーボンが完全に湿潤して脱イオン水に十分分散されるようにかき混ぜて導電性カーボン水溶液を用意した。この場合、導電性カーボンの粉末粒子は疎水性を有するため、予め界面活性剤を脱イオン水に添加して導電性カーボンが完全に分散されるようにした。界面活性剤を添加しない場合、導電性カーボンの粒子が脱イオン水に十分濡れないので、後に過マンガン酸カリウムを導電性カーボンに吸着させることが困難になる。

【0049】本実施例において、上記導電性カーボンとしてはシェブロンケミカル社製（Chevron Chemical Company（アメリカ））のアセチレンブラックを用いた。この場合、上記導電性カーボンの含有量を各々20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。ここで、導電性カーボンの重量%は、後に過マンガン酸カリウム及び酢酸マンガンを含む混合液を調製した。この場合、上記過マンガン酸カリウム水溶液を1時間以上かき混ぜながら導電性カーボンに過マンガン酸が十分に吸着されるようにした。

【0050】次いで、上記導電性カーボン水溶液に過酸化マンガン水を1.58g添加し、過酸化マンガン水溶液を調製した。この場合、上記過酸化マンガン水溶液を1時間以上かき混ぜながら導電性カーボンに過酸化マンガンが十分に吸着されるようにした。

【0051】一方、脱イオン水100mlに3.68gの酢酸マンガンを添加して酢酸マンガン水溶液を調製した。

【0052】次いで、上記過酸化マンガン水溶液に酢酸マンガン水溶液を混合して激しくかき混ぜた。過酸化マンガン水溶液と酢酸マンガン水溶液との混合の際に、アモルファスマンガン酸化物の形成反応は極めて速く進行するため、二つの水溶液の混合直後に混合溶液の色がアモルファスマンガン酸化物の色である褐色に急速に変わり、混合溶液の粘度も急速に増加する。したがって、上記混合溶液を12時間以上スバタリングしてアモルファスマンガン酸化物の形成反応が十分起きるようにした。

【0053】上記アモルファスマンガン酸化物が形成された混合溶液をセラミックフィルタを用いて数回フィルタリングしてアモルファスマンガン酸化物粉末を得た後、得られたアモルファスマンガン酸化物粉末を脱イオン水で洗浄した。

【0054】次いで、上記アモルファスマンガン酸化物粉末を乾燥機に投入した後、乾燥機の温度を120℃に保持してアモルファスマンガン酸化物粉末を十分乾燥させた。

【0055】次いで、十分乾燥されたアモルファスマン

(7)

特開2001-93512

12

ガン酸化物の粉末を粉碎した後、バインダーと混合して混合物を形成した。上記バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレンを用いた。

【0056】次いで、上記混合物をローリングして所定の厚さを有するシート形状の電極を形成した後、これを切断してペレット形状の電極を製造した。

【0057】最終的に、上記ペレット状の電極を素電体上に冷間圧延（cold drawing）してスーパーキャパシタ用電極を製造した。

10 【0058】図5Aないし図5Fは、本実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCV（Cyclic Voltammogram）を電圧走査速度を変えて測定した図である。この場合、上記電極として導電性カーボンの含有量が40重量%であるものを用いて測定した。

【0059】図5Aないし図5Fを参照すれば、本実施例に係る電極は、全サイクルに対して一定の割合で充電/放電が行われるとともに電流応答性が極めて速いという事実が分かる。

【0060】実施例2

20 本実施例においては、導電性カーボンの種類及び含有量を除いて、上述した実施例1の場合と同様にしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0061】本実施例では、導電性カーボンとしてM.M. Carbon（ベルギー）社製のSUPER-Pを用い、上記導電性カーボンの含有量を各々20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。ここで、導電性カーボンの重量%は、後に過マンガン酸カリウム及び酢酸マンガンを混合して合成されるマンガン酸化物の粉末の総量を基準として、添加された量を意味する。

30 【0062】図6Aないし図6Dは、本実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを電圧走査速度を変えて測定した図である。この場合、上記電極として60重量%の導電性カーボン含有量を有するものを用いた。

【0063】図6Aないし図6Dに示したように、本実施例に係る電極では、全サイクルに対して一定の割合で充電及び放電が行われ、電流応答性が極めて速いという事実が分かる。

【0064】実施例3

40 本実施例において、導電性カーボンの種類及び含有量を除いて、上述した実施例1の場合と同様にしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0065】本実施例では、導電性カーボンとしてLion Corporation（日本）のKetjen Black ECを用い、上記導電性カーボンの含有量を20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。

【0066】図7Aないし図7Fは、本実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを電圧走査速度を変えて測定した図である。この場合、上記電極は40重量%の導電性カーボン含有量を有する。

50 【0067】図7Aないし図7Fを参照すれば、本実施

(8)

特開2001-93512

13

例に係る電極は、全サイクルに対して一定の割合で充電及び放電が行われるとともに電流応答性が極めて速いという事実が分かる。

【0068】図8は、本発明の第1、第2及び第3実施例によるスーパーキャパシタ用金属酸化物電極について、電圧走査速度を20mV/secに固定した状態で、各導電性カーボンの種類に応じて、導電性カーボンの含有量及び単位キャパシタンスの変化を示した図である。ここで、単位キャパシタンスは、導電性カーボンにコーティングされたマンガン酸化物の重さで、測定されたキャパシタンスを割って標準化した値を意味する。

【0069】図8に示したように、導電性カーボンがSUPER-Pである場合には、単位キャパシタンスが約250〜325F/g程度で最も良好であった。特に、導電性カーボンの含有量が40重量%及び60重量%である場合には、単位キャパシタンスが各々約320F/g及び約325F/gで最も高かった。

【0070】図9は、本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極と従来の電極について、各々電圧走査速度を変えて単位キャパシタンスの変化を測定した図である。すなわち、導電性カーボンとしてSUPER-Pを60重量%用い、導電性カーボンにマンガン酸化物をコーティングして製造された電極と、導電性カーボンとマンガン酸化物とを単に物理的に混合して製造された従来の電極に対する単位キャパシタンスの変化を測定した図である。

【0071】図9を参照すれば、各電圧走査速度において導電性カーボンにマンガン酸化物をコーティングして製造された電極が高い単位キャパシタンスを有することが分かる。

【0072】図10は、本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極と従来の電極について、電圧走査速度を固定した状態でCVを測定した図である。すなわち、導電性カーボンとしてSUPER-Pを60重量%使用し、導電性カーボンにマンガン酸化物をコーティングして製造された電極と、導電性カーボンとマンガン酸化物とを単に物理的に混合して製造された従来の電極について、電圧走査速度を20mV/secに固定した状態でCVを測定した結果である。

【0073】図10を参照すれば、導電性カーボンに予めマンガン酸化物をコーティングした場合に電圧の両極端で速い電流応答性が示された。したがって、本発明の実施例1に係る電極は、スーパーキャパシタ用に理想的な特性を示した。

【0074】図11は、本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極について、キャパシタとしての性能を実験した図である。導電性カーボンとしてSUPER-Pを60重量%用い、導電性カーボンにマンガン酸化物をコーティングして製造された電極に対する性能を測定した結果である。

14

【0075】図11に示したように、本発明に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極は、50回のサイクル以後にも特性が低下しないという優れたキャパシタ性能を示した。

【0076】実施例4

脱イオン水60mlに所定量の活性炭粉末を添加した後、活性炭粉末が完全に湿潤して脱イオン水内に十分分散されるようにかき混ぜて、活性炭水溶液を用意した。上記活性炭としては1500m²/gの比表面積を有するものを用いた。この場合、上記活性炭の含有量を各々20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。ここで、活性炭の重量%は、後に過マンガン酸カリウム及び酢酸マンガンを混合して合成されるマンガン酸化物の粉末の総量を基準として、添加された活性炭の量を意味する。

【0077】次いで、上記活性炭水溶液に過酸化マンガンを(KMnO₄)1.58gを添加して過酸化マンガン水溶液を調製した。この場合、上記過酸化マンガン水溶液を1時間以上かき混ぜながら上記活性炭に過酸化マンガンを十分吸着されるようにした。初期の活性炭水溶液に過酸化マンガンを添加すると、過酸化マンガン水溶液が過酸化マンガンの色である濃い紫色を帯びるが、十分な時間の間かき混ぜると活性炭の強い吸着能により過酸化マンガンはほとんど活性炭の内部気孔及び表面に吸着されることによって、過酸化マンガン水溶液の色が透明になる。

【0078】一方、脱イオン水100mlに3.68gの酢酸マンガンを添加して酢酸マンガン水溶液を調製した。

【0079】次いで、上記過酸化マンガン水溶液に酢酸マンガン水溶液を混合して激しくかき混ぜた。過酸化マンガン水溶液と酢酸マンガン水溶液との混合の際に、アモルファスマンガン酸化物の形成反応は極めて速く進行するため、二つの水溶液の混合直後に混合溶液の色がアモルファスマンガン酸化物の色である褐色に急速に変わり、混合溶液の粘度も急速に増加する。したがって、上記混合溶液を12時間以上スパッタリングしてアモルファスマンガン酸化物の形成反応が十分起きるようにした。

【0080】上記アモルファスマンガン酸化物が形成された混合溶液をセラミックフィルタを用い数回フィルタリングしてアモルファスマンガン酸化物粉末を得た後、得られたアモルファスマンガン酸化物粉末を脱イオン水で洗浄した。

【0081】次いで、上記アモルファスマンガン酸化物粉末を乾燥機に投入した後、乾燥機の温度を120℃に保持してアモルファスマンガン酸化物粉末を十分乾燥させた。

【0082】次いで、十分乾燥されたアモルファスマンガン酸化物の粉末を粉砕した後、バインダー5重量%と

(9)

特開2001-93512

15

混合して混合物を形成した。上記バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレンを用いた。

【0083】次いで、上記混合物をローリングして所定の厚さを有するシート形状の電極を形成した後、これを切断してペレット形状の電極を製造した。

【0084】次いで、上記ペレット状の電極を集電体上に冷間圧延 (cold drawing) させ、スーパーキャパシタ用電極を完成した。

【0085】実施例5

本実施例においては、活性炭の粗類及び含有量を除いて、上述した実施例4の場合と同様にしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0086】本実施例では、活性炭として2000m²/gの比表面積を有するものを用い、上記活性炭の含有量を20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。

【0087】本実施例に係るアモルファスマンガン酸化物の特性を確認するため、X線回折解析を実施した。

【0088】図12は、本実施例によって活性炭を40重量%添加して製造されたアモルファスマンガン酸化物のX線回折解析図である。

【0089】図12を参照すれば、本実施例に係るマンガン酸化物は、微量の結晶を示すが、従来の二酸化マンガと比較すると、極めて小さい結晶性を有するのほぼアモルファス形態であると見なされる。

【0090】一般に、電極に対する性能評価は、作用電極、白金ガーゼ (platinum-gauze) 対向電極、及びSCE (標準カロメル電極) が装着されたビーカー形電気化学セルで行われる。この場合、作用電極の表面積は0.25m²であり、電解質としてはpH6.7程度に調整された2M KCl水溶液を用いる。

【0091】図13は、本実施例によって活性炭を40重量%添加して製造されたスーパーキャパシタ用電極について、20mV/secの電圧走査速度でCVを測定した図である。

【0092】図13を参照すれば、本実施例による電極を有するキャパシタは、全サイクルに対して一定の割合で充電/放電が行われ、電流応答性が極めて速いという事実が分かる。

【0093】図14Aないし図14Fは、図13と同じ電極について電圧走査速度を変化させながらCVを測定した図である。

【0094】図14Aないし図14Fに示したように、電圧走査速度が20mV/secである時、最も理想的なキャパシタ性能を示した。

【0095】図15は、本実施例に係るスーパーキャパシタ用電極について電圧走査速度を変えて測定した単位キャパシタンスを示した図である。ここで、単位キャパシタンスとは、活性炭にコーティングされたマンガン酸化物の重さで測定されたキャパシタンス値を割って標準化

16

した値を意味する。

【0096】図15を参照すれば、電圧走査速度が速くなるほど単位キャパシタンスが減少することが分かる。特に、電圧走査速度が10~20mV/secである時に、単位キャパシタンスは約300F/g以上の値を示した。

【0097】実施例6

本実施例においては、活性炭の粗類及び含有量を除いて、上述した実施例4の場合と同様にしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0098】本実施例では、活性炭として2500m²/gの比表面積を有するものを用い、上記活性炭の含有量を各々20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。

【0099】実施例7

本実施例においては、活性炭の粗類及び含有量を除いて、上述した実施例4の場合と同様にしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0100】本実施例では、活性炭として3000m²/gの比表面積を有するものを用い、上記活性炭の含有量を各々20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%となるようにした。

【0101】図16は、本発明の第4、第5、第6、及び第7実施例による電極について、単位キャパシタンスを測定した図である。この場合、活性炭40重量%を添加して製造された電極で単位キャパシタンスを測定した。

【0102】図16に示したように、2000m²/gの比表面積を有する活性炭を用いた場合に最も大きい単位キャパシタンスを有する電極を得ることができた。

【0103】図17は、本発明の実施例4、5、6、及び7において、活性炭の含有量が異なる電極について単位キャパシタンスを測定した図である。この場合、活性炭を各々20重量%、40重量%、60重量%、及び80重量%添加して製造された電極について単位キャパシタンスを測定した。

【0104】図17に示したように、2000m²/gの比表面積を有する活性炭40重量%を添加した場合に最も優れた単位キャパシタンスを有する電極を得ることができた。

【0105】実施例8

過マンガン酸カリウムを微細な粒子となるように粉碎して過マンガン酸カリウム粉末を形成した後、予め500℃の温度に加熱された電気炉に上記粉碎された過マンガン酸カリウムを入れて2時間熱分解反応を進行させてマンガン酸化物粉末を形成した。

【0106】次いで、上記マンガン酸化物粉末を蒸留水を用いて空気中で室温以下の温度に急冷し、上記マンガン酸化物粉末を蒸留水で十分洗浄し濾過した後、乾燥した。

(10)

特開2001-93512

17

18

【0107】そして、上記乾燥したマンガン酸化物粉末90重量%を、導電性カーボン5重量%、及びバインダー5重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0108】実施例9

上述した実施例8と同様にして熱分解したマンガン酸化物粉末を製造した後、上記マンガン酸化物粉末を洗浄及び乾燥した。

【0109】次いで、乾燥した粉末80重量%を、導電性カーボン15重量%、及びバインダー5重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0110】実施例10

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末70重量%を、導電性カーボン25重量%、及びバインダー5重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0111】実施例11

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末60重量%を、導電性カーボン35重量%、及びバインダー5重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0112】実施例12

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末50重量%を、導電性カーボン45重量%、及びバインダー5重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0113】実施例13

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末60重量%を、導電性カーボン30重量%、及びバインダー10重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ

用電極を製造した。

【0114】実施例14

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末60重量%を、導電性カーボン25重量%、及びバインダー15重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0115】実施例15

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末60重量%を、導電性カーボン20重量%、及びバインダー20重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0116】実施例16

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末50重量%を、導電性カーボン20重量%、及びバインダー30重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

20 【0117】実施例17

上述した実施例8と同様にして得られたマンガン酸化物粉末30重量%を、導電性カーボン20重量%、及びバインダー50重量%と混合して電極製造用スラリーを作製した後、集電体にコーティングしてスーパーキャパシタ用電極を製造した。

【0118】実施例8ないし17によって製造された電極の性能評価

本発明の実施例8ないし17によって製造された電極についてキャパシタ特性を含む物理的及び電気化学的特性を評価した。

【0119】下記表1は、実施例8ないし17に係る電極のキャパシタンス、及び2V、500mF級キャパシタにおける等価抵抗を示したものである。

【0120】

【表1】

(11)

特開2001-93512

19

20

実施例	Specific Capacitance (F/g)	2V, 500mF級キャパシタにおける等価抵抗(ESR)(Ω)
実施例8	264.2	1.768
実施例9	294.3	0.780
実施例10	302.9	0.452
実施例11	311.1	0.329
実施例12	325.4	0.204
実施例13	327.5	0.174
実施例14	312.8	0.128
実施例15	331.4	0.121
実施例16	294.6	0.153
実施例17	231.3	12.498

【0121】図18は本発明の第15実施例によって製造された電極を利用して2V級キャパシタを製造した後、測定した交流インピーダンスを測定した図であり、図19は図18の2V級キャパシタについてCVを測定した図である。この場合、キャパシタの容量は約500mFである。

【0122】図18及び図19に示したように、本発明に係る電極はスーパーキャパシタ用金属酸化物電極として優れた特性を示した。

【0123】図20は、本発明の第15実施例によって製造された電極について、2回及び20回連続繰り返し実験により安定性(cyclability)を実験した結果の図である。この場合、点線は2回の実験結果を示したものであって、実線は20回の実験結果を示したものである。

【0124】図20を参照すれば、本発明の第15実施例による電極は20回の繰り返し実験の後にも依然として優れたキャパシタ特性を維持した。

【0125】図21Aないし図21Dは、上記実施例15による電極について各電圧走査速度を変えてCVを測定した結果である。

【0126】図21Aないし図21Dによれば、上記第15実施例に係る電極は、電圧走査速度によってキャパシタンスに大きい影響がなく、100mV/secの電圧走査速度において最も優れたキャパシタンス特性を示した。

【0127】上記では、本発明の好ましい実施例を参照して具体的に説明したが、上記実施例は説明のためのものであって、本発明はこれに限定されないことに留意されるべきである。また、本発明の技術分野における通常の専門家であるならば、本発明の技術思想の範囲内で種々の実施例が可能であることを理解されるべきである。

【0128】

【発明の効果】上述したとおり、本発明によれば、スーパーキャパシタ用電極材料としてマンガン酸化物のみを用

いるか、導電性カーボンに単に物理的に混合した場合に比べて、単位面積当たりのマンガン酸化物のローディング量及び分散度が大きく向上する。したがって、本発明に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極は、導電性カーボンまたは活性炭とマンガン酸化物との接触面積の増大及び接触強度の向上により、等価抵抗が減少し、高い単位キャパシタンスを有するため、高周波特性が向上する。

【0129】さらに、層間にカリウムイオンを含むマンガン酸化物に導電性材料及びバインダーを混合して金属酸化物電極を形成することによって、従来の二酸化マンガンをを用いる電極に比べて、高いキャパシタンスを有するスーパーキャパシタ用金属酸化物電極が製造できる。

【0130】さらに、本発明による電極は、従来の最も優れた電極である酸化ルテニウムのほぼ半分に該当する優れたキャパシタンスを有しながらも約1/100以下の製造費用で製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい一実施例に係るマンガン酸化物($KxMnO_2 \cdot nH_2O$)に対するX線回折解析図。

【図2】図1のマンガン酸化物粉末の粒度分布を示した図。

【図3】本発明の好ましい一実施例において、各々異なる温度で製造されたマンガン酸化物粉末のキャパシタンスを測定した結果を示す図。

【図4】本発明の好ましい一実施例において、反応時間を変えて製造されたマンガン酸化物粉末の単位キャパシタンスを測定した図。

【図5A】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図5B】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図5C】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図5D】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ

(12)

特開2001-93512

21

用電極のCVを測定した図。

【図5E】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図5F】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図6A】本発明の第2実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図6B】本発明の第2実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図6C】本発明の第2実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図6D】本発明の第2実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図7A】本発明の第3実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図7B】本発明の第3実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図7C】本発明の第3実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図7D】本発明の第3実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図7E】本発明の第3実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図7F】本発明の第3実施例に係るスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図8】本発明の第1、第2、及び第3実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極について、電圧走査速度を 20 mV/sec に固定し、各導電性カーボンの種類に応じて、導電性カーボンの含有量及び単位キャパシタンスの変化を示した図。

【図9】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極と従来の電極について、各々電圧走査速度を変えて単位キャパシタンスの変化を測定した図。

【図10】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極と従来の電極について、電圧走査速度を固定してCVを測定した図。

【図11】本発明の第1実施例に係るスーパーキャパシタ用金属酸化物電極について、キャパシタとしての性能を実験した図。

【図12】本発明の第5実施例において製造されたアモ

22

ルファスマンガニ酸化物のX線回折解析図。

【図13】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを 20 mV/sec の電圧走査速度で測定した図。

【図14A】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図14B】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図14C】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図14D】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図14E】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図14F】本発明の第5実施例において製造されたスーパーキャパシタ用電極のCVを測定した図。

【図15】本発明の第5実施例に係るスーパーキャパシタ用電極について電圧走査速度を変えて測定した単位キャパシタンスを示した図。

【図16】本発明の第4、第5、第6、及び第7実施例に係る電極について、単位キャパシタンスを測定した図。

【図17】本発明の第4、第5、第6、及び第7実施例において、活性炭の含有量が異なる電極について単位キャパシタンスを測定した図。

【図18】本発明の第15実施例において製造された電極を含む2V級キャパシタの交流インピーダンスを測定した図。

【図19】図18の2V級キャパシタについて、CVを測定した図。

【図20】本発明の第15実施例に係る電極についての性能実験を示した図。

【図21A】本発明の第15実施例に係る電極についてCVを測定した図。

【図21B】本発明の第15実施例に係る電極についてCVを測定した図。

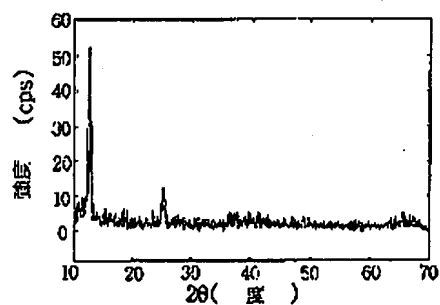
【図21C】本発明の第15実施例に係る電極についてCVを測定した図。

【図21D】本発明の第15実施例に係る電極についてCVを測定した図。

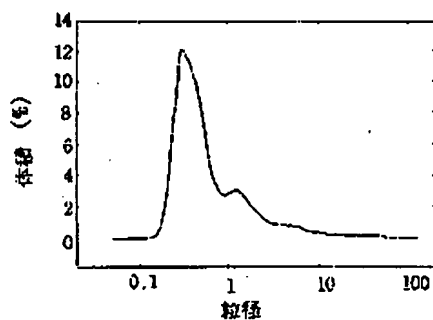
(13)

特開2001-93512

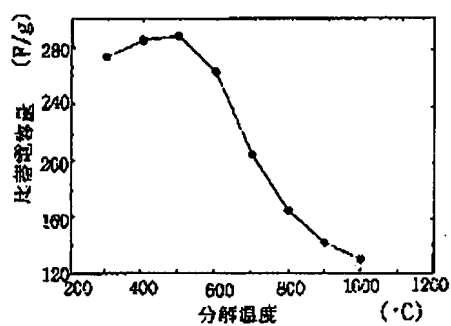
【図1】



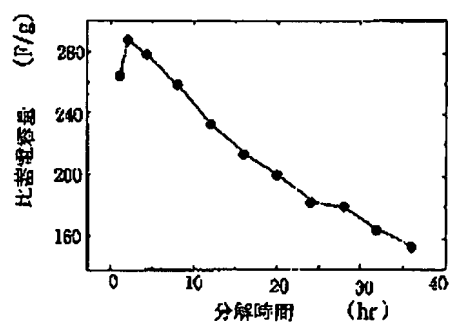
【図2】



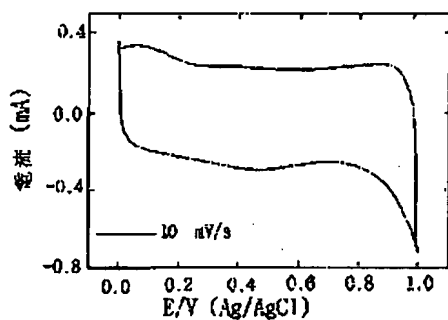
【図3】



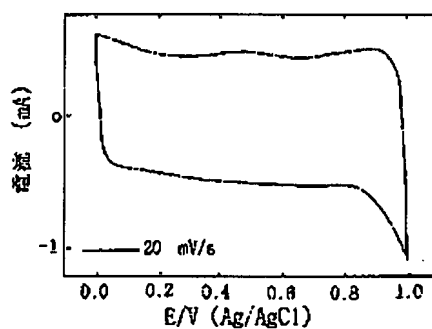
【図4】



【図5A】



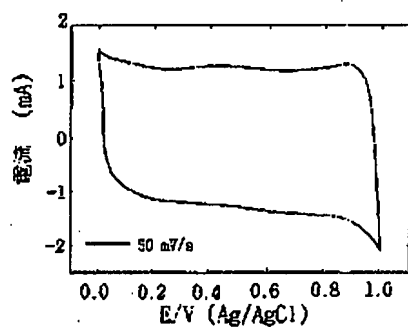
【図5B】



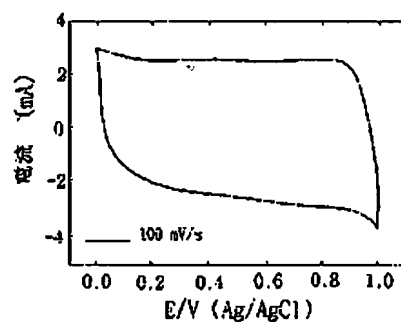
(14)

特開2001-93512

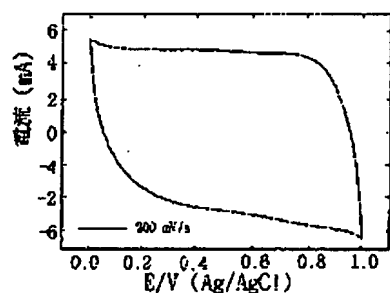
【図5C】



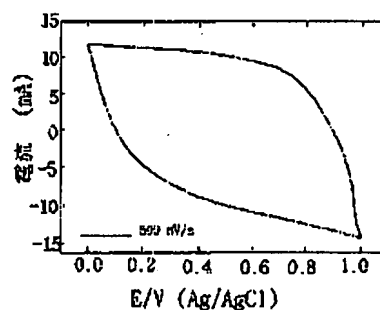
【図5D】



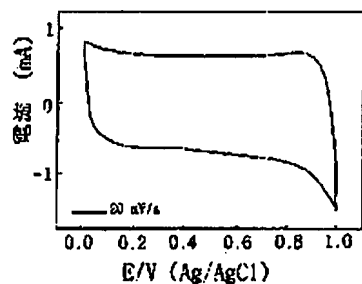
【図5E】



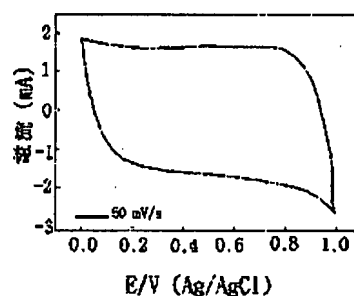
【図5F】



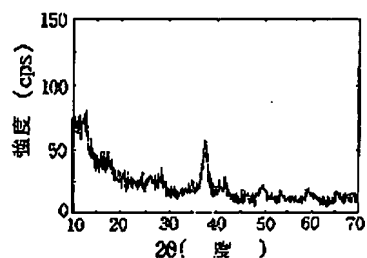
【図6A】



【図6B】



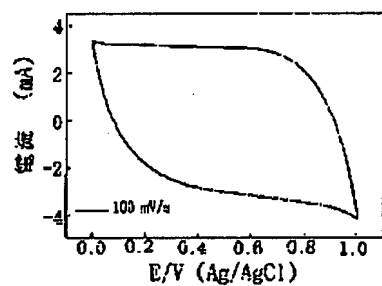
【図12】



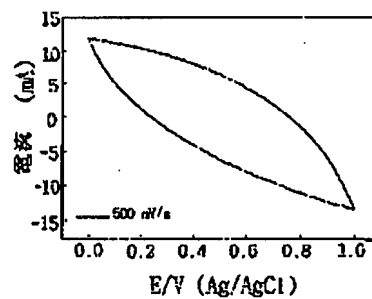
(15)

特開2001-93512

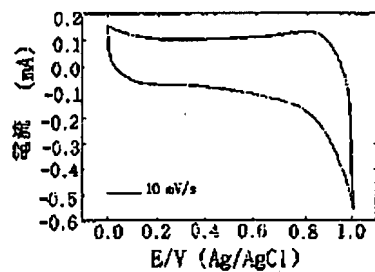
【図6C】



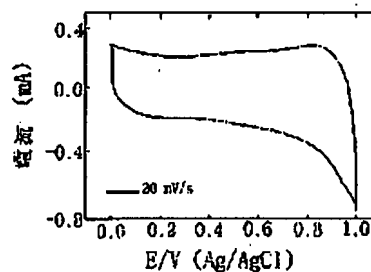
【図6D】



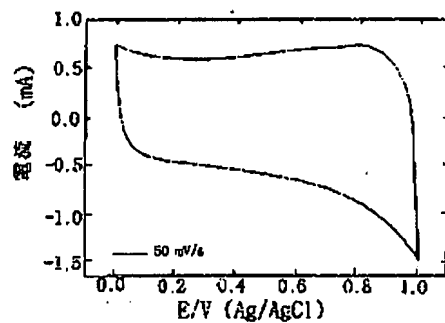
【図7A】



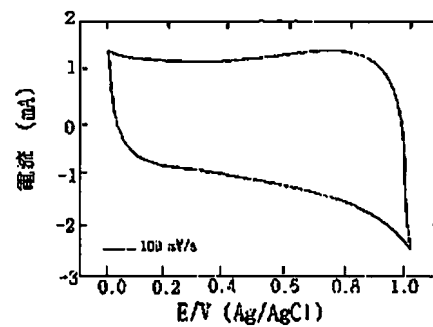
【図7B】



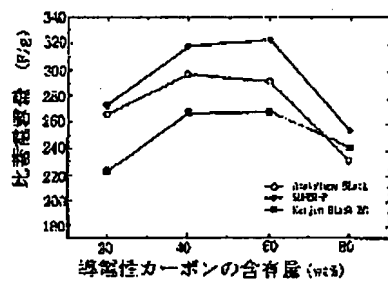
【図7C】



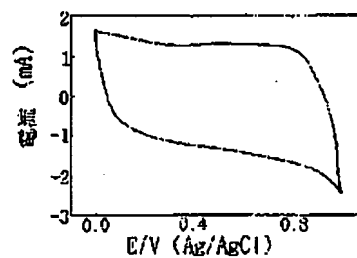
【図7D】



【図8】



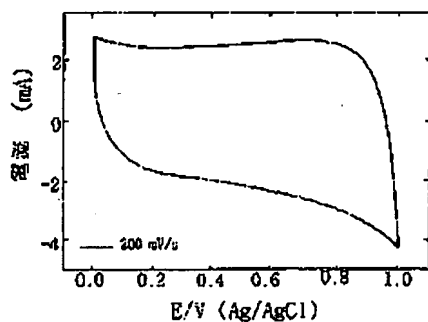
【図13】



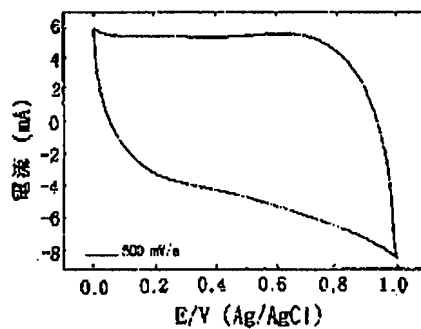
(15)

特開2001-93512

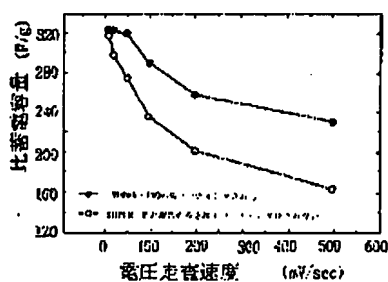
【図7E】



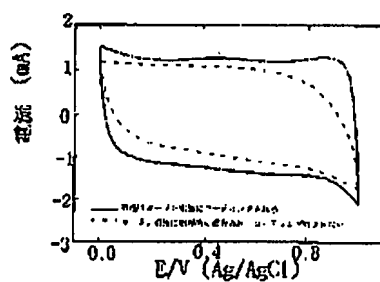
【図7F】



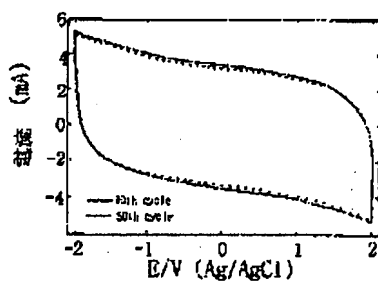
【図9】



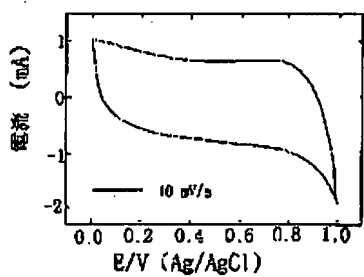
【図10】



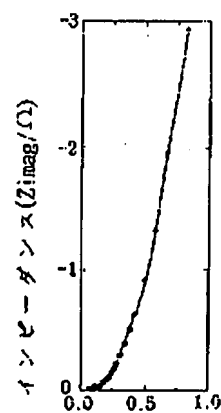
【図11】



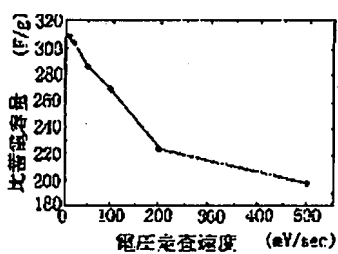
【図14A】



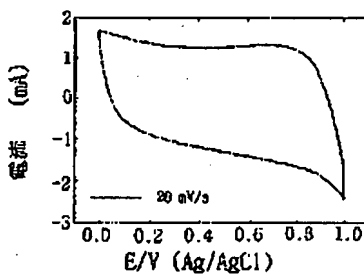
【図18】



【図15】



【図14B】

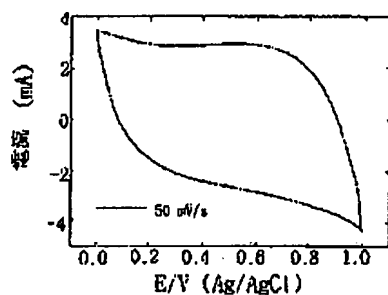


インピーダンス(Zreal/Ω)

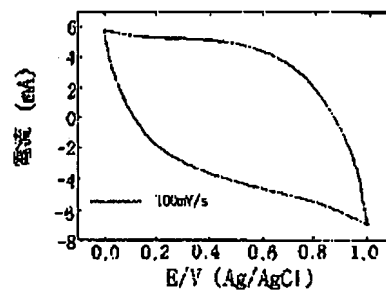
(17)

特開2001-93512

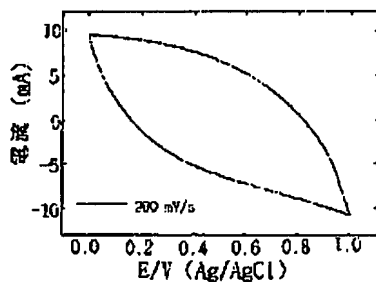
【図14C】



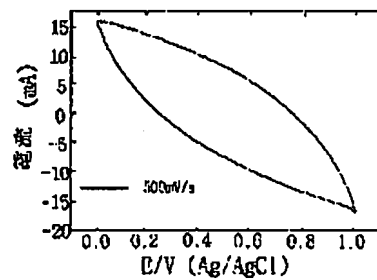
【図14D】



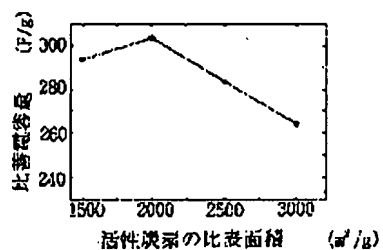
【図14E】



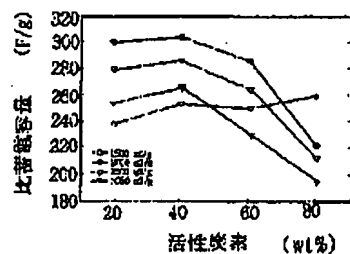
【図14F】



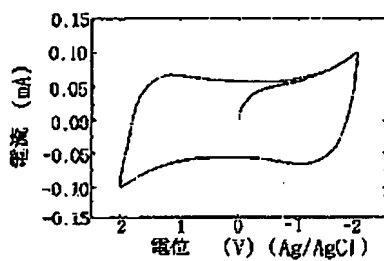
【図16】



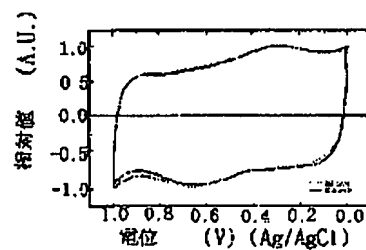
【図17】



【図19】



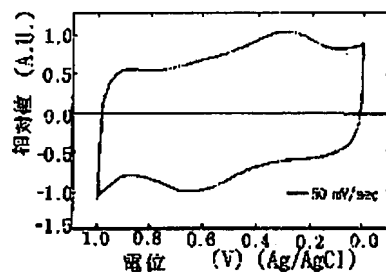
【図20】



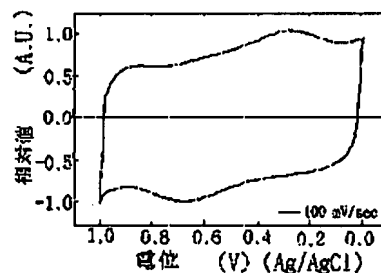
(18)

特開2001-93512

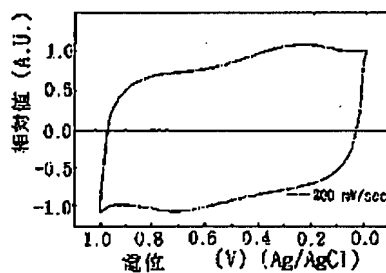
【図21A】



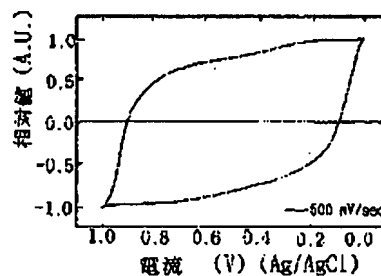
【図21B】



【図21C】



【図21D】



フロントページの続き

(72)発明者 李 熙 英

大韓民国、ソウル特別市江京區高徳1洞市
営アパートメント42棟205

(72)発明者 成 又 慶

大韓民国、京畿道城南市金唐區音▲ひゅん
▼洞96字星アパートメント210棟1202

(72)発明者 金 熙 株

大韓民国、ソウル特別市龍山區二村1洞江
村アパートメント106棟1801

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK08 AL08 AM02 AM16

CJ02 CJ08 CJ12 CJ14 CJ28

DJ08 DJ16 DJ18 EJ05 EJ12

HJ01 HJ07 HJ14